

10/554611

Rec'd PCT/PTO 11 MAY 2005

PLI/FR 03/50126

21 NOV. 2003

INPI

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

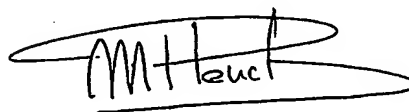
REC'D 04 FEB 2004

WIPO PCT

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 23 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets



Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

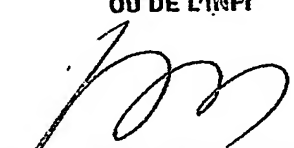


Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 e R / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE 21 NOV 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0214579 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 21 NOV. 2002 PAR L'INPI		RESERVÉ À L'INPI NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE BREVATOME 3, rue du Docteur Lancereux 75008 PARIS 422-5 S/002	
Vos références pour ce dossier (facultatif) B 13930.3 FG (HD 756/CNRS)			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE PREPARATION D'ALUMINES HYDRATEES MONOLITHIQUES, D'ALUMINES AMORPHES OU CRISTALLISEES, D'ALUMINATES ET DE MATERIAUX COMPOSITES PAR OXYDATION D'ALUMINIUM METALLIQUE OU D'ALLIAGE D'ALUMINIUM			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF Domicile ou siège Nationalité N° de téléphone (facultatif) Adresse électronique (facultatif)		COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE Etablissement de caractère Scientifique, Technique et Industriel 31-33 rue de la Fédération 75 752 PARIS 15ème FRANCE FRANCAISE N° de télécopie (facultatif)	
<input checked="" type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{ème} page

REMISE DES PIÈCES DATE 21 NOV 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0214579 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu) Nom GUERRE Prénom Fabien Cabinet ou Société BREVATOME		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	3, rue du Docteur Lancereaux
	Code postal et ville	[7 5 0 0 8] PARIS
	Pays	FRANCE
	N° de téléphone (facultatif)	01 53 83 94 00
N° de télécopie (facultatif) 01 45 63 83 33		
Adresse électronique (facultatif) brevets.patents@brevallex.com		
7 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques		
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG		
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS <input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences		
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		1
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) F. GUERRE		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Page suite N° 1.../1...



RESERVÉ À L'INPI

REMISE DES PIÈCES
DATE **21 NOV 2002**
LIEU **75 INPI PARIS**
N° D'ENREGISTREMENT
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 829 244 / 010702

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B 13930.3 FG (HD 756/CNRS)	
<input checked="" type="checkbox"/> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation	
		Date <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> N°	
		Pays ou organisation	
		Date <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> N°	
		Pays ou organisation	
		Date <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> N°	
<input checked="" type="checkbox"/> DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	
Code APE-NAF		<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	
Domicile ou siège	Rue	3 rue Michel Ange	
	Code postal et ville	(75 719 4) PARIS CEDEX 16	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<input checked="" type="checkbox"/> DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale			
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	
Code APE-NAF		<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	
Domicile ou siège	Rue		
	Code postal et ville	<input type="text"/> <input type="text"/>	
	Pays		
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<input checked="" type="checkbox"/> SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
F. GUERRE			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI

PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'ALUMINES HYDRATÉES
MONOLITHIQUES, D'ALUMINES AMORPHES OU CRISTALLISÉES,
D'ALUMINATES ET DE MATÉRIAUX COMPOSITES PAR OXYDATION
D'ALUMINIUM MÉTALLIQUE OU D'ALLIAGE D'ALUMINIUM

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à un procédé
de préparation d'une alumine hydratée ultraporeuse, se
présentant sous forme de monolithes, ladite alumine
10 servant, en autres, de produit de base pour la
préparation d'alumines anhydres amorphes ou
cristallisées, d'aluminates et de matériaux composites
monolithiques.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

15 Le domaine général de l'invention est donc
celui de la préparation des alumines.

De nombreuses méthodes de préparation
d'alumines par oxydation de l'aluminium par l'air
existent dans l'art antérieur.

20 Ainsi, dès 1908, H. Wislicenus dans la
référence [1] : Kolloid-Z, 2, 1908, 11 décrit
l'utilisation de mercure pur déposé sur une pièce en
aluminium ou alliage d'aluminium, afin d'obtenir de
l'alumine sous forme de filaments ou de poudres. En
25 revanche, cette méthode ne permet pas d'obtenir de
~~l'alumine sous forme monolithique, c'est-à-dire sous~~
forme de blocs poreux.

Plus récemment, dans la référence [2] :
J. Markel et al dans J. of non Crystalline Solids, 180

(1994), 32 ont décrit un procédé de fabrication de monolithes d'alumine hydratée, comprenant une étape de dépôt de mercure sur une surface en aluminium, ledit mercure étant obtenu par réduction d'ions mercuriques, dans une solution d'acide nitrique. Cette solution permet dans un premier temps de dissoudre la couche de passivation présente sur la surface d'aluminium et ensuite de former un amalgame avec le mercure. Cet amalgame protège la pièce d'aluminium du phénomène de passivation de l'aluminium par l'oxygène et catalyse la réaction de formation d'alumine, par réaction des ions aluminium à l'air libre.

Toutefois, la méthode exposée ci-dessus permet tout au plus d'obtenir une croissance monolithique d'alumine de quelques millimètres, à condition d'effectuer, en plus, une évacuation énergétique de la chaleur dégagée par la réaction.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Le but de la présente invention est donc de proposer un procédé de préparation d'une alumine hydratée monolithique, ledit procédé permettant d'assurer une croissance efficace de l'alumine à partir d'une pièce en aluminium ou alliage d'aluminium.

D'autres buts de la présente invention sont également de proposer des procédés de préparation d'alumines anhydres amorphes ou cristallisées, d'aluminates et de matériaux composites monolithiques à partir d'alumines hydratées préparées selon l'invention.

Pour ce faire, l'invention a pour objet un procédé de préparation d'une alumine hydratée, ledit procédé comprenant successivement les étapes suivantes :

5 a) décapage d'une surface d'une pièce en aluminium ou alliage d'aluminium ;

b) recouvrement de ladite surface par un amalgame de mercure comprenant au moins un métal noble ; et

10 c) exposition de ladite surface recouverte obtenue en b) à une atmosphère oxydante humide.

Selon l'invention, on précise que, dans ce qui précède et ce qui suit, par surface, on entend 'au moins une partie' de ladite pièce.

15

On note que, selon l'invention, l'étape de décapage est destinée à éliminer la couche passive d'oxydation présente éventuellement sur la surface de la pièce en aluminium ou alliage d'aluminium et peut être mise en œuvre, par exemple, par nettoyage de la surface à l'aide d'un solvant, afin d'éliminer les matières organiques éventuellement déposées sur ladite surface, ce nettoyage pouvant être suivi d'un décapage mécanique de la couche d'alumine (dite couche passive d'oxydation), par exemple, par abrasion d'eau.

20

25

Le procédé permet avantageusement d'obtenir un monolithe d'alumine hydratée ultraporeux, pouvant présenter, selon les conditions expérimentales, une masse volumique de 0,01 à 0,05 g.cm⁻³.

30

Il est également possible avec ce procédé, selon l'invention, de former des monolithes, dont la section et la forme correspondent à celles de la surface de la pièce d'aluminium ou alliage d'aluminium, qui sert de base pour le dépôt de l'amalgame et dont la hauteur dudit monolithe est contrôlée uniquement par la durée imposée à la croissance.

Selon le procédé de l'invention, on peut également assurer un contrôle de la croissance monolithique, en récupérant par exemple le produit formé lorsqu'il atteint une hauteur souhaitée ou en laissant se poursuivre la réaction jusqu'à consommation complète de l'aluminium ou de l'alliage d'aluminium, ce qui n'était pas possible pour les réalisations de l'art antérieur. Ainsi, avec ledit procédé, l'on peut obtenir, dans le cas d'une oxydation complète de l'aluminium, une hauteur de monolithe pouvant atteindre, par exemple, près de 1000 fois l'épaisseur de la pièce d'aluminium de départ.

De plus, la structure spongieuse des alumines hydratées monolithiques obtenues par le procédé permet d'absorber des quantités importantes de fluides, ainsi que d'effectuer des échanges physico-chimiques ou thermiques avec des phases gazeuses, par exemple, l'air ambiant.

On peut ainsi récupérer, au sein des monolithes hydratés des liquides anhydres tels que des huiles ou divers produits polluants ou pollués. Par échange avec des phases gazeuses, on peut, par exemple, fixer et ainsi éliminer de l'air ambiant des vapeurs acides ou basiques ou divers autres polluants.

De préférence, le procédé selon l'invention comporte, en outre, une étape de refroidissement de la surface de la pièce en aluminium ou alliage d'aluminium, ladite étape étant mise en œuvre
5 simultanément à l'étape d'exposition c. En effet, pour assurer une croissance correcte du monolithe, il est préférable de limiter la température de l'aluminium ou alliage d'aluminium à des valeurs maximales de l'ordre
de 40-50 °C, et de préférence, à des températures
10 proches de la température ambiante. Or, les réactions d'hydratation et d'oxydation, se produisant au cours de l'étape d'exposition, sont fortement exothermiques et dégagent une chaleur importante, ce qui peut gêner le bon déroulement du procédé. Le refroidissement de la
15 surface traitée par l'amalgame peut, ainsi, avantageusement être effectuée par l'intermédiaire d'un système d'évacuation de chaleur, par exemple par circulation d'un liquide réfrigérant, ledit système étant relié directement à la surface recouverte. Le
20 refroidissement peut également s'effectuer par fixation de la surface en aluminium ou alliage d'aluminium à un bloc métallique refroidi par une circulation d'eau provenant d'un cryostat. Néanmoins, il est préférable de ne pas refroidir à une température trop basse, afin
25 d'éviter une condensation de l'humidité de l'atmosphère oxydante humide.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le procédé peut comporter, en outre, afin
d'améliorer la croissance monolithique, au moins une
30 étape de régénération de la surface recouverte d'amalgame, ladite étape de régénération consistant à

éliminer l'amalgame précédemment déposée puis à redéposer un amalgame tel que défini précédemment et exposer à nouveau la surface nouvellement recouverte à une atmosphère oxydante humide.

5 Par exemple, l'élimination de l'amalgame de la surface s'effectue par un traitement mécanique ou chimique tel qu'un lavage acide, qui va éliminer l'amalgame comprenant des impuretés présentes éventuellement sur ladite surface.

10 Ce mode de réalisation est particulièrement avantageux, lorsque la surface de la pièce en aluminium ou alliage d'aluminium comporte des impuretés, telles que du fer, du cuivre ou du silicium, impuretés qui peuvent contribuer à bloquer prématurément la
15 croissance monolithique, lorsque la teneur de ces impuretés est supérieure à quelques centaines de parties par million dans l'aluminium ou alliage d'aluminium. Le traitement de régénération peut consister à éliminer les espèces impures présentes à
20 l'interface entre la surface de base et l'amalgame par un traitement approprié, tel qu'un lavage acide. Un tel lavage va supprimer l'amalgame contaminé, qui ne permet plus d'assurer une croissance correcte de l'alumine. L'élimination doit être suivie d'un nouveau dépôt
25 d'amalgame, pour redémarrer la croissance monolithique à partir de la surface réactivée.

De préférence, la surface en aluminium est une surface ayant une teneur en aluminium de 99,99 à 99,999% en masse.

30 Avantageusement, l'utilisation d'un aluminium d'une telle teneur, dans le cadre de ce

procédé, assure une croissance monolithique sans ralentissement, du fait de la présence infime d'impuretés au niveau de ce matériau.

Selon l'invention, la surface en aluminium
5 peut être une surface en alliage d'aluminium allié, par exemple, par environ 1% de magnésium.

L'utilisation d'un tel alliage n'entrave pas la croissance monolithique d'alumine, du fait que
le magnésium, selon les conditions opératoires
10 appliquées, s'oxyde sans gêner l'oxydation de l'aluminium.

L'amalgame de mercure, utilisé dans le cadre de l'invention, est un amalgame de mercure comprenant un métal noble.

15 Par métal noble, on entend, selon l'invention, un métal qui ne s'oxyde ni à l'air ni à l'eau et que les acides attaquent très difficilement.

Selon l'invention, le métal noble inclus dans l'amalgame peut être choisi dans un groupe
20 constitué par l'argent, l'or, le palladium, le platine, le rhodium, l'iridium, le ruthénium et les mélanges de ceux-ci.

De préférence, le métal noble, utilisé dans l'amalgame à base de mercure, est l'argent.
25 L'utilisation d'un tel métal est particulièrement avantageuse, car il s'agit d'un métal noble peu onéreux, en particulier sous sa forme nitrate, qui
~~donne, de plus, d'excellents résultats, dans le cadre~~
de ce procédé.

30 Selon l'invention, la teneur en argent de l'amalgame de mercure va, avantageusement de 1 à 43%

atomique d'argent, de préférence est sensiblement égale à 40%.

_____ La teneur optimale en métal noble de l'amalgame pour obtenir une vitesse de croissance
5 monolithique et une densité du monolithe données peut être déterminée aisément par l'homme du métier.

Selon l'invention, l'étape de recouvrement de la surface en aluminium ou alliage d'aluminium par l'amalgame peut s'envisager selon plusieurs
10 possibilités.

Selon une première possibilité, l'étape de recouvrement peut être réalisée par dépôt direct de l'amalgame sous forme liquide sur la surface à recouvrir. Cette variante nécessite une préparation
15 préalable de l'amalgame avant dépôt. Cet amalgame est préparé, par exemple, par mélange de mercure liquide et d'une quantité déterminée de métal noble solide.

Selon une deuxième possibilité, l'étape de recouvrement peut être réalisée par dépôt d'un sel de
20 mercure et d'au moins un sel de métal noble directement sur la surface, l'amalgame se formant directement sur ladite surface, par une réaction d'oxydoréduction. Généralement, les sels de mercure et d'argent se présentent sous forme de solutions de nitrate de
25 mercure et d'argent. Par exemple, ces solutions ont une concentration en mercure de 0,05 à 0,1 mol/l et en métal noble, tel que l'argent, de 0,001 à 0,03 mol/L.

Selon cette possibilité, soit le dépôt s'effectue en deux étapes, par exemple, en trempant
30 successivement la surface à recouvrir dans une solution de sel de mercure puis dans une solution de sel de

métal noble ou soit en une seule étape, par exemple, en plongeant la surface à recouvrir dans une solution contenant les deux sels. Il est à noter que, selon ces deux alternatives, l'amalgame de mercure à base de métal noble se forme directement sur la surface en aluminium ou alliage d'aluminium.

Selon un mode particulièrement avantageux de l'invention, l'atmosphère oxydante, dans laquelle se déroule la fabrication d'alumine hydratée, selon l'invention, est de l'air. Ainsi, la fabrication d'alumine peut s'effectuer, selon ce mode de réalisation, directement à l'air libre, sans qu'il faille recourir à une atmosphère oxydante aménagée.

De préférence, le taux d'humidité de l'atmosphère oxydante va de 20 à 99,99%. Un tel taux permet d'assurer une réaction d'hydratation correcte, dans la mesure où la vitesse de croissance du monolithe est sensiblement proportionnelle au taux d'humidité. Pour bénéficier d'un tel taux d'humidité, le degré d'hygrométrie habituel des climats tempérés peut être tout à fait satisfaisant. Toutefois, par temps très sec, la proximité d'un récipient d'eau ouvert peut fournir une humidité suffisante. Si l'on souhaite assurer des conditions de croissance contrôlées rigoureusement, il est possible de réguler le degré hygrométrique, par exemple, en utilisant une enceinte climatique ou tout dispositif similaire.

La température, à laquelle l'étape d'exposition c) peut être réalisée, peut être sensiblement la température ambiante. Il est entendu,

toutefois, que cette température ne doit pas être, de préférence, trop basse, afin d'éviter la condensation de l'humidité atmosphérique.

L'on obtient ainsi à l'issue du procédé
5 selon l'invention une alumine hydratée monolithique, constituée d'une phase, dont la composition est voisine de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Cette alumine est ultra-légère, de masse volumique pouvant être comprise entre $1 \cdot 10^{-2}$ et $5 \cdot 10^{-2} \text{ g.cm}^{-3}$ et de porosité pouvant être supérieure à 99% et
10 de grande surface spécifique pouvant aller de 300 à plus de $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Du point de vue structural, l'alumine hydratée obtenue selon le procédé de l'invention, comporte un ensemble de fibres enchevêtrées
15 nanostructurées d'un diamètre moyen, par exemple, d'environ 5 nanomètres, de telle sorte à former un monolithe. Outre les interstices entre les fibres, qui forment une porosité de direction aléatoire, l'alumine peut comporter, selon l'invention, une autre porosité.
20 formée par des canaux de quelques micromètres de diamètre moyen, lesdits canaux étant parallèles entre eux et orientés selon la direction de croissance du matériau.

25 La présente invention a également pour objet des procédés de fabrication d'alumines anhydres amorphes ou d'alumines anhydres cristallisées monolithiques à partir d'alumines hydratées obtenues selon le procédé décrit précédemment.

30 Ainsi, on peut préparer, à partir d'une alumine hydratée obtenue selon le procédé décrit

précédemment, une alumine anhydre amorphe monolithique par chauffage de ladite alumine hydratée à une température adéquate, c'est-à-dire une température permettant d'obtenir la déshydratation de l'alumine
 5 hydratée de départ.

On peut préparer également, selon l'invention, une alumine monolithique cristallisée sous forme d'alumine δ , γ , θ , κ , κ' ou α par chauffage de l'alumine hydratée précitée à une température adéquate.

10 On entend, dans ce cas, par température adéquate, une température permettant d'obtenir la phase cristalline en question. Cette température peut être déterminée aisément par l'homme du métier par des techniques, telles que l'analyse par diffraction des rayons X, la
 15 température adéquate étant choisie lorsque les pics relatifs à la phase cristalline voulue apparaissent sur le diagramme par diffraction des rayons X.

Généralement, la température de chauffage pour obtenir des aluminés anhydres peut être, par
 20 exemple, de 200 à environ 850°C pour une alumine amorphe, d'environ 850 à environ 1100°C pour une alumine γ , d'environ 1100°C à environ 1200 °C pour une alumine θ , supérieure à 1200°C pour une alumine α .

On peut obtenir ainsi une alumine
 25 cristallisée sous sa forme γ dont la masse volumique peut être de $10 \cdot 10^{-2}$ et $50 \cdot 10^{-2}$ g.cm⁻³, avec une porosité élevée de l'ordre de 90% et une surface spécifique pouvant aller de 100 à plus de 150 m²/g.

On peut obtenir ainsi une alumine
 30 cristallisée sous sa forme α dont la masse volumique

peut être de 20.10^{-2} et 200.10^{-2} g.cm⁻³, avec une porosité allant de 10 à 80%.

_____ Toutefois, la masse volumique et la porosité du monolithe, pour les diverses aluminés anhydres présentées ci-dessus, dépendent de la température et du temps de chauffage, ces traitements thermiques s'accompagnant d'une diminution des dimensions du monolithe, tout en conservant la forme du produit de départ. Ces paramètres peuvent être aisément
5
10 fixés, par l'homme de l'art, en fonction des critères recherchés.

Grâce à ces procédés, on obtient ainsi des aluminés monolithiques poreuses amorphes ou cristallisées sous différentes formes allotropiques, lesdites aluminés ayant une structure poreuse similaire au produit de départ, dans la mesure où la structure poreuse de l'alumine hydratée de départ subsiste lors des traitements thermiques. Il est à noter également, qu'avec la température de chauffage, la taille des
15
20 grains constitutifs de l'alumine augmente de même que la densité, alors que la surface spécifique diminue.

_____ Ces aluminés cristallisées ultraporeuses peuvent être imprégnées par une phase liquide ou gazeuse. On peut ainsi insérer en leur sein diverses espèces chimiques
25
telles que des oxydes, des polymères, des produits carbonés ou des métaux divisés, et les soumettre à un éventuel traitement thermique, pour former par exemple, des catalyseurs, des isolants thermiques ou phoniques, des matrices de confinements nucléaires ou de
30 transmutation de radioéléments, des matériaux réfractaires à propriétés spécifiques, de fenêtres

transparentes au rayonnement infrarouge, des membranes de filtration.

Les procédés de préparation d'alumines de type γ ou θ , dites « alumines de transition », peuvent
5 comporter une étape supplémentaire précédant l'étape de chauffage, ladite étape supplémentaire étant destinée à assurer une stabilisation desdites alumines cristallisées, notamment à des températures de 1200 à
1430°C, domaine de température où habituellement la
10 phase α se forme. Cette stabilisation permet, en outre, de conserver à ces températures des fibres ou des particules de taille nanométrique.

Ainsi, le procédé de fabrication d'alumines cristallisées de type explicité ci-dessus, c'est-à-dire
15 de type γ ou θ , peut comporter, en outre, avant l'étape de chauffage, une étape préliminaire d'exposition de l'alumine hydratée préparée selon le procédé de l'invention explicité ci-dessus à des vapeurs d'au moins un précurseur d'oxyde à une température
20 sensiblement ambiante.

Par exemple, ces précurseurs d'oxydes peuvent être des précurseurs de silice, tels que le tétraéthoxysilane, le triméthyléthoxysilane. On peut
25 obtenir ainsi pour ces alumines de transition, après chauffage, un taux de silice de 2 à 3% en masse, contribuant ainsi à stabiliser lesdites alumines.

Le procédé de fabrication d'alumines cristallisées δ , γ , θ , κ , κ' ou α peut comporter, en
30 outre, avant l'étape de chauffage, une étape d'exposition de l'alumine hydratée à des vapeurs acides

ou basiques à une température sensiblement ambiante.
Par exemple, les vapeurs acides sont des vapeurs
_____ d'acide chlorhydrique. _____

Les vapeurs basiques peuvent être des
5 vapeurs ammoniacuées.

Le traitement par des vapeurs acides ou
basiques se traduit par l'apparition de chlorure
d'aluminium hydraté avec l'acide chlorhydrique ou
10 d'hydroxyde d'aluminium avec l'ammoniac. Ces
traitements contribuent à modifier les températures
d'apparition de diverses phases d'alumine. Par exemple,
après traitement acide, les variétés d'alumines de
transition K et K' apparaissent entre 800 et 980°C et
15 la phase α se forme dès 1000°C. Par exemple, après
traitement ammoniacuée, la variété δ est obtenue entre
800 et 1000°C, la variété θ à environ 1000°C. Après
chauffage des monolithes traités par l'ammoniac, à des
températures de 300 à 800°C, la surface spécifique
20 augmente fortement pour atteindre des valeurs de
_____ $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ avec une surface microporeuse de plus de
 $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Cette microporosité importante est
intéressante, notamment pour des applications en
catalyse.

25

La présente invention a également pour
objet un procédé de préparation d'un aluminate
monolithique, préparé à partir d'alumines hydratées,
d'alumines anhydres amorphes et/ou anhydres
30 cristallisées obtenues selon l'un des procédés
explicités ci-dessus.

On précise que, selon l'invention, on entend par aluminat un oxyde comportant en plus de l'oxygène, dans son réseau, au moins deux éléments métalliques dont l'aluminium.

5 Ce procédé comporte successivement :

d) une étape d'imprégnation d'une alumine avec au moins un composé comprenant un ou plusieurs éléments métalliques à introduire dans l'alumine, pour former l'aluminat, ladite alumine étant préparée par
10 un des procédés précédemment décrits ; et

e) une étape de décomposition par chauffage du composé introduit en d) suivie d'une étape de formation de l'aluminat par chauffage.

15 Le composé choisi peut être, par exemple, le tétraéthoxysilane, pour former des aluminosilicates tels que la mullite (par exemple de formule $2\text{SiO}_2\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3$). Le composé choisi peut être des sels d'éléments métalliques pour former, par exemple, des
20 spinelles, tels que ceux répondant à la formule MgAl_2O_4 ou pour former des grenats, tels que ceux répondant à la formule $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Selon l'invention, le sel d'élément métallique peut être choisi dans un groupe constitué
25 par les nitrates ou chlorures de magnésium, de titane, de fer, de cobalt, de cuivre, de nickel, d'yttrium, d'actinides, de lanthanides, et les mélanges de ceux-ci.

Les températures adéquates nécessaires
30 d'une part à la décomposition des composés comprenant le ou les éléments métalliques à introduire dans

l'alumine et d'autre part à l'introduction du ou desdits éléments métalliques dans le réseau de l'alumine, afin de former l'aluminate peuvent être déterminées aisément par l'homme du métier par
5 diffraction des rayons X, comme cela a déjà été explicité ci-dessus.

Par exemple, l'étape de décomposition du composé comprenant le ou les éléments métalliques à introduire dans l'alumine pour former l'aluminate,
10 s'effectue à l'air à une température sensiblement égale à 500°C et l'étape de formation de l'aluminate consistant en une introduction dans le réseau de l'alumine des éléments métalliques libérés par la décomposition dudit composé, peut s'effectues à l'air,
15 par exemple, par chauffage à une température de 700 à 1400°C.

De tels aluminates trouvent leurs applications dans de nombreux domaines, tels que l'isolation thermique ou phonique, la catalyse, le
20 stockage de déchets nucléaires ou l'élaboration de cibles de transmutation de radioéléments, les matériaux réfractaires à propriétés spécifiques, les fenêtres transparentes au rayonnement infrarouge, les membranes.

25 La présente invention a également pour objet la préparation de matériaux composites à base d'alumines amorphes et/ou cristallisées et/ou d'aluminates, préparés selon les procédés explicités ci-dessus.

Ainsi, selon l'invention, le procédé de préparation d'un matériau composite comprenant une alumine et/ou un aluminat et au moins un autre composé et/ou élément, ladite alumine et/ou aluminat étant
5 préparé(s) par un des procédés explicités précédemment, ledit procédé comprenant successivement les étapes suivantes :

f) une étape d'imprégnation de l'alumine
ou de l'aluminat avec au moins un précurseur du ou
10 des autres composés et/ou élément(s) ;

g) une étape de formation dudit ou desdits composé(s) ou élément(s), le ou les composé(s) ou élément(s) formant à l'issue de cette étape avec l'alumine et/ou l'aluminat le matériau composite.

15 L'autre composé pouvant former un matériau composite avec une alumine et/ou un aluminat obtenus selon un procédé de l'invention, peut être choisi dans un groupe constitué par les céramiques, les métaux, les polymères et les mélanges de ceux-ci.

20 Un élément pouvant former un matériau composite avec une alumine et/ou un aluminat obtenus selon un procédé de l'invention peut être du carbone élémentaire, ledit carbone élémentaire pouvant être choisi dans un groupe constitué par le graphite, le
25 carbone pyrolytique, le carbone vitreux et les mélanges de ceux-ci.

A titre d'exemples, le précurseur de composé, lorsque l'autre composé est une céramique,
30 peut être un sel d'élément métallique choisi dans un groupe constitué par le métatungstate de sodium,

d'ammonium, l'oxychlorure de zirconium, le nitrate de calcium, d'yttrium, d'actinides, de lanthanides, de magnésium, de cuivre, de fer, de cobalt, de nickel, l'oxalate de diammonium titanyle, le chlorure de
5 titane, de baryum et les mélanges de ceux-ci.

Généralement l'étape de formation de la céramique correspondante à ces sels, peut être réalisée, à l'air, par chauffage desdits précurseurs à une température de 400°C à 800°C. Ce chauffage sert,
10 d'une part, à décomposer les sels, libérant ainsi des éléments métalliques et d'autre part à oxyder lesdits éléments métalliques. Par exemple, lorsque le sel est l'oxychlorure de zirconium, l'étape de chauffage permet d'obtenir une céramique de type zircone ZrO_2 . Cette
15 céramique forme ainsi avec l'alumine et/ou l'aluminate un matériau composite.

De tels matériaux composites peuvent trouver leur application dans de nombreux domaines, tels que l'isolation thermique ou phonique, la
20 catalyse, le stockage des déchets nucléaires ou l'élaboration de cibles de transmutation de radioéléments, les matériaux réfractaires à propriétés spécifiques, les fenêtres transparentes au rayonnement infrarouge, les membranes.

25

A titre d'exemples, le précurseur de composé, lorsque l'autre composé est un métal, peut être un sel d'élément métallique choisi dans un groupe constitué par les nitrates de fer, de cobalt, de
30 cuivre, de nickel, de plomb, d'étain, de zinc, de tungstène, de molybdène, le métatungstate de sodium,

d'ammonium, les sels de métaux nobles (argent, or, palladium, platine, rhodium, iridium, ruthénium) et les mélanges de ceux-ci.

L'étape de formation du métal, entrant dans la composition du matériau composite, comprend une étape de décomposition du ou des sels d'élément métallique s'effectuant à l'air à une température sensiblement égale à 500°C moyennant quoi on obtient à l'issue de cette étape l'oxyde métallique correspondant à l'élément métallique ou à une température de 800 à 1200°C, suivi d'une étape de réduction par chauffage dudit oxyde métallique pour obtenir le métal.

Lorsque l'étape de décomposition est effectuée dans une gamme de température de 800 à 1200°C, l'on peut former un aluminat pur, par réaction entre l'alumine et l'oxyde métallique formé, notamment de structure spinelle ou un mélange d'oxydes métallique et d'aluminat ou d'alumine et d'aluminat en fonction des rapports molaires alumine/oxydes insérés.

L'étape de réduction, destinée à assurer la réduction de l'oxyde métallique provenant du sel ou de l'aluminat éventuellement formé, peut s'envisager par action d'un réducteur choisi dans un groupe constitué par l'hydrogène ou le monoxyde de carbone, à une température adéquate allant, de préférence, de 500 à 1200°C.

L'avantage procuré par un tel procédé est qu'on accède à des matériaux composites notamment par traitement à des températures moins élevées que celles habituellement requises pour réaliser la réaction à

l'état solide avec des poudres classiques. En effet, notamment en raison des dimensions nanométriques des grains constitutifs des alumines préparées selon l'invention, ces dernières présentent une réactivité
5 extrêmement élevée.

De tels matériaux composites peuvent trouver leur application dans de nombreux domaines, tels que la catalyse, le magnétisme, notamment pour des applications hautes fréquences et plus généralement,
10 toute propriété induite par la dispersion de fines particules métalliques sur un matériau solide stable chimiquement ou thermiquement.

En ce qui concerne les matériaux composites selon l'invention avec des polymères, le précurseur de polymère peut être un monomère ou un mélange de monomères, l'étape de formation du polymère étant une
15 étape classique de polymérisation.

A titre d'exemples, on peut citer comme monomère, un monomère choisi dans un groupe constitué par le styrène, l'aniline, l'isoprène, l'éthylène, le chlorure de vinyle, le butadiène et les mélanges de
20 ceux-ci.

En ce qui concerne les matériaux composites selon l'invention avec du carbone élémentaire, le précurseur dudit carbone peut être un hydrocarbure, l'étape de formation de carbone élémentaire consistant en un craquage thermique.

On précise que, selon l'invention, par carbone élémentaire, on entend du carbone pouvant être
30 sous la forme de graphite, de carbone pyrolytique, de

carbone amorphe, de carbone vitreux et des mélanges de ceux-ci.

De tels matériaux peuvent trouver leur application dans de nombreux domaines tels que le renforcement et la stabilisation des matières plastiques, l'isolation thermique ou phonique, la catalyse, les applications des nanotubes ou fibres tels que ceux de carbone.

L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

EXEMPLE 1.

Cet exemple illustre la préparation d'une alumine monolithique hydratée.

Le matériau de départ est une plaque d'aluminium pur à 99,99% de 1 mm d'épaisseur.

Dans un premier temps, la surface métallique est préparée par nettoyage avec un solvant (acétone, alcool) ou une lessive, afin d'éliminer les matières organiques et par décapage mécanique par abrasion sous courant d'eau de la couche de passivation d'alumine. La surface est ensuite rincée à l'eau permutée et maintenue recouverte par une pellicule d'eau.

Dans un deuxième temps, la surface ainsi préparée est recouverte par un amalgame de mercure liquide contenant 40% atomique d'argent en frottant la surface par l'amalgame liquide préalablement préparé.

Enfin, la surface recouverte est fixée sur un bloc métallique refroidi par une circulation d'eau à 15°C provenant d'un cryostat. La surface est exposée à l'air atmosphérique avec un taux d'humidité de 50% à la température ambiante de 20°C. La réaction d'oxydation démarre immédiatement par l'apparition instantanée d'une couche translucide visible à l'œil après quelques secondes. Cette couche continue ensuite de croître sous forme d'un monolithe perpendiculairement à la plaque d'aluminium à une vitesse de 5 mm à l'heure. Après quatre jours de croissance, on obtient un monolithe de près d'un mètre. Il répond à la formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

EXEMPLE 2.

Cet exemple illustre également la préparation d'une alumine monolithique hydratée, selon un autre mode de réalisation.

Le matériau de départ est une plaque d'aluminium pur à 99,99% de 1 mm d'épaisseur.

Dans un premier temps, la surface métallique est nettoyée à l'aide d'un solvant comme dans l'exemple 1, afin d'éliminer les matières organiques puis plongée dans une solution acide ou basique, telle qu'une solution de soude ou d'acide chlorhydrique, pendant quelques minutes pour éliminer la couche d'alumine passivante puis est rincée à l'eau permutée ou distillée sans séchage ultérieur.

Dans un deuxième temps, la surface d'aluminium est trempée successivement pendant quelques minutes dans une solution de sel de mercure, plus

précisément une solution de nitrate de mercure ayant une concentration comprise entre 0,05 et 0,1 mol/L puis dans une solution de sel d'argent, plus précisément de nitrate d'argent de concentration comprise entre 0,001 et 0,03 mol/L.

L'étape d'exposition est réalisée dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1.

On obtient à l'issue de cet exemple une alumine monolithique hydratée de formule globale $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

EXEMPLE 3.

Cet exemple illustre la préparation d'une alumine monolithique hydratée, selon un autre mode de réalisation.

On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 2, sauf que l'étape de recouvrement par l'amalgame de mercure liquide se déroule en une seule étape, par trempage de la surface à traiter dans une solution contenant les deux sels.

On obtient à l'issue de cet exemple une alumine monolithique hydratée de formule globale $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

EXEMPLE 4.

Cet exemple illustre la préparation de monolithes nanométriques d'alumine amorphe anhydre.

Dans cet exemple, on utilise comme produit de départ l'alumine hydratée préparée selon l'exemple

1, 2 ou 3. On chauffe ladite alumine à une température de 200 à 870°C.

Exemple 5.

5

Cet exemple illustre la préparation de monolithes d'alumine γ .

Dans cet exemple, on utilise comme produit de départ l'alumine hydratée préparée selon l'exemple 10 1, 2, ou 3.

On chauffe ladite alumine à l'air à des températures comprises entre 870°C et 1100°C, pour obtenir une alumine monolithique cristallisée sous forme γ .

15

EXEMPLE 6.

Cet exemple illustre la préparation de monolithes d'alumine θ .

Dans cet exemple, on utilise comme on 20 utilise comme produit de départ l'alumine hydratée préparée selon l'exemple 1, 2, 3.

On chauffe ladite alumine à l'air à des températures comprises entre 1100°C et 1200°C, pour obtenir une alumine monolithique cristallisée sous 25 forme θ .

EXEMPLE 7.

Cet exemple illustre la préparation de 30 monolithes d'alumine α .

Dans cet exemple, on utilise comme produit de départ l'alumine hydratée préparée selon l'exemple 1, 2 ou 3.

On chauffe ladite alumine à l'air à des températures supérieures à 1200 °C, pour obtenir une
5 alumine monolithique cristallisée sous forme α .

EXEMPLE 8.

Cet exemple illustre la préparation de monolithes d'alumines γ ou θ stabilisées.

10 Dans cet exemple, on utilise comme produit de départ l'alumine hydratée préparée selon les exemples 1 ou 2 ou 3. On met ce produit en présence de vapeurs de triméthyléthoxysilane (TMES) dans un récipient clos ou à l'aide d'une circulation continue
15 des vapeurs de TMES. La durée de traitement, réalisé à une température proche de la température ambiante, est de 10 à 120 minutes.

Après élimination de l'excès de TMES par séchage à l'étuve à 100 °C, les alumines sont calcinées
20 à des températures comprises entre 870°C et 1420°C.

Pour des chauffages de 870 à 1300°C, on obtient la phase γ . La phase θ est obtenue par des chauffages de 1300°C à 1420°C. Les alumines monolithiques θ ainsi obtenues peuvent subir, sans
25 dommage, les conditions de préparation habituelles des catalyseurs et en particulier l'imprégnation par des solutions aqueuses en maintenant l'intégrité du monolithe. Ces monolithes contiennent de 3 à 10% en masse de silice.

EXEMPLE 9.

Cet exemple illustre la préparation de monolithes d'aluminates par exemple de mullite.

- 5 Dans cet exemple, on utilise comme matériau de départ l'alumine hydratée préparée selon l'exemple 1,2 ou 3. On met ce produit en présence de vapeurs de tétraéthoxysilane (TEOS) dans un récipient clos ou à l'aide d'une circulation continue de vapeurs de TEOS.
- 10 La durée de traitement, réalisé à une température proche de la température ambiante est comprise entre 1 et 6 jours.

- Après élimination de l'excès de TOES par séchage à l'étuve de 100°C, les monolithes sont
- 15 calcinés à des températures comprises entre 980 et 1400°C, pour obtenir l'aluminate adéquat.

EXEMPLE 10.

- 20 Cet exemple illustre la préparation de monolithes d'aluminates, par exemple, d'aluminaté de magnésium de structure spinelle.

- Dans cet exemple, on utilise comme matériau de départ une alumine préparée selon l'exemple 6, 7 ou
- 25 8. Le matériau de départ est imprégné par une solution aqueuse de nitrate de magnésium par immersion dudit matériau dans ladite solution ou par infiltration de ladite solution dans ledit matériau. Le contrôle de la concentration de la solution de sel et du nombre
- 30 d'imprégnations permet d'obtenir la stoechiométrie souhaitée pour obtenir le composé $MgAl_2O_4$.

L'alumine ainsi imprégnée est ensuite chauffée à une température de 700 à 1000°C afin de décomposer le sel métallique et de former, par insertion des éléments Mg dans le réseau de l'alumine, le composé de structure spinelle.

EXEMPLE 11.

Cet exemple illustre la préparation de monolithes d'un matériau composite alumine ou aluminate avec un composé céramique, comme par exemple de l'oxyde de zirconium stabilisé avec de l'yttrium.

Dans cet exemple, on utilise comme produit de départ une alumine ou un aluminate préparé selon l'exemple 6, 7, 8, 9 ou 10. Le matériau de départ est imprégné par une solution aqueuse d'oxychlorure de zirconium et de chlorure d'yttrium par immersion dudit matériau dans ladite solution ou par infiltration de ladite solution dans ledit matériau. Le contrôle de la concentration de la solution de sels et du nombre d'imprégnations permet d'obtenir la composition souhaitée en oxyde. Celle-ci peut varier de moins de 1% à plus de 80% en masse.

L'alumine ou aluminate ainsi imprégné(e) est ensuite chauffé(e) à une température comprise entre 700 et 1300°C afin de décomposer le sel métallique et de former la zircone stabilisée.

EXEMPLE 12.

Cet exemple illustre la préparation d'un matériau composite d'alumine ou d'aluminate (contenant éventuellement un autre oxyde) avec un métal par exemple le nickel.

Dans cet exemple, on utilise comme matériau de base une alumine ou un aluminate préparé selon l'exemple 6, 7, 8, 9, 10.

10 L'alumine ou aluminate est imprégné(e) par une solution de nitrate de nickel par immersion de ladite alumine ou aluminate (contenant éventuellement un autre oxyde dans ladite solution ou par infiltration de ladite solution au sein de l'alumine ou de
15 l'aluminate ou du composite avec un autre oxyde.

Le contrôle de la concentration de la solution de sel et du nombre d'imprégnation permet d'obtenir la stoechiométrie souhaitée. Celle-ci peut varier de moins de 1% à plus de 80% en masse de métal
20 contenu dans le composite.

L'alumine ainsi imprégnée est ensuite chauffée à une température de 400 à 500°C afin de décomposer le sel métallique, puis subit une réduction sous H_2 ou CO à une température de 500 à 800°C.

25

EXEMPLE 13.

Cet exemple illustre la préparation d'un matériau composite d'alumine ou d'aluminate (contenant éventuellement un autre oxyde et/ou un métal) avec un polymère, tel que le polystyrène.

30

Dans cet exemple, on utilise comme matériau de base une alumine ou un aluminat selon l'exemple 6, 7, 8, 9, 10. Le matériau de base est imprégné par du styrène liquide. Celui-ci a été préparé par lavage par une solution d'hydroxyde de sodium, rinçage, séchage puis ajout de peroxyde de benzoyle. La polymérisation du matériau est effectuée dans une étuve à 80°C pendant plus de 24 heures.

10 EXEMPLE 14.

Cet exemple illustre la préparation d'un matériau composite d'alumine ou d'aluminat (contenant éventuellement un autre oxyde et/ou un métal) avec un produit carboné, par exemple des nanotubes de carbone.

Dans cet exemple, on utilise comme matériau de base une alumine ou un aluminat ou un composite préparé selon les exemples 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12. Le matériau de base est traité par un gaz tel que l'acétylène, l'éthylène, le propylène ou le méthane qui, par craquage par chauffage entre 500 et 1200°C donne des nanotubes de carbone.

Références bibliographiques

[1] : Kolloid-Z, 2, 1908, 11

[2] : J.Markel et al dans J.of non Crystalline Solids,
5 180 (1994), 32

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une alumine hydratée monolithique, ledit procédé comprenant
5 successivement les étapes suivantes :

a) décapage d'une surface d'une pièce en aluminium ou alliage d'aluminium ;

b) recouvrement de ladite surface par un amalgame de mercure comprenant au moins un métal
10 noble ; et

c) exposition de ladite surface recouverte obtenue en b) à une atmosphère oxydante humide.

2. Procédé de préparation selon la
15 revendication 1, comprenant, en outre, une étape de refroidissement de ladite surface, ladite étape étant mise en œuvre simultanément à l'étape d'exposition c).

3. Procédé de préparation selon la
20 revendication 2, dans lequel l'étape de refroidissement est réalisée par l'intermédiaire d'un système d'évacuation de chaleur relié directement à la surface obtenue en b).

25 4. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, comprenant, en outre, au moins une étape de régénération de la surface recouverte d'amalgame, ladite étape de régénération
consistant à éliminer l'amalgame précédemment déposée
30 puis à redéposer un amalgame tel que défini dans la revendication 1 et exposer à nouveau la surface

nouvellement recouverte à une atmosphère oxydante humide.

5. Procédé de préparation selon l'une
5 quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la surface est une surface ayant une teneur en aluminium de 99,99 à 99,999% en masse.

6. Procédé de préparation selon l'une
10 quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le métal noble inclus dans l'amalgame est choisi dans un groupe constitué par l'argent, l'or, le palladium, le platine, le rhodium, l'iridium, le ruthénium et les mélanges de ceux-ci.

15 7. Procédé de préparation selon la revendication 6, dans lequel le métal noble est l'argent.

20 8. Procédé de préparation selon la revendication 7, dans lequel la teneur en argent de l'amalgame de mercure est comprise va de 1 à 43% atomique d'argent, de préférence est égale à sensiblement 40%.

25 9. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'étape de recouvrement b) est réalisée par dépôt direct de l'amalgame sous forme liquide sur la surface
30 à recouvrir.

10. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'étape de recouvrement est réalisée par dépôt d'un sel de mercure et d'au moins un sel de métal noble
5 directement sur la surface, l'amalgame se formant directement sur ladite surface.

11. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel
10 l'atmosphère oxydante est de l'air.

12. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel l'atmosphère oxydante humide est telle qu'elle présente
15 un taux d'humidité allant de 20% à 99,99%.

13. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel l'étape d'exposition c) s'effectue sensiblement à
20 température ambiante.

14. Procédé de préparation d'une alumine anhydre amorphe monolithique, comportant une étape de chauffage à une température adéquate, de l'alumine
25 hydratée préparée par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

15. Procédé de préparation d'une alumine monolithique cristallisée sous forme δ , γ , θ , κ , κ' ou α
30 comprenant une étape de chauffage à une température

adéquate de l'alumine hydratée préparée par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

16. Procédé de préparation selon la
5 revendication 15, comportant, lorsque l'alumine est du type γ ou θ , avant l'étape de chauffage, une étape d'exposition de l'alumine hydratée préparée par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, à des vapeurs d'au moins un précurseur d'oxyde à
10 une température sensiblement ambiante.

17. Procédé de préparation selon la revendication 16, dans lequel le, au moins un, précurseur d'oxyde est un précurseur de silice.

15

18. Procédé de préparation selon la revendication 17, dans lequel le, au moins un, précurseur de silice est choisi dans un groupe constitué par le tétraéthoxysilane, le
20 triméthyléthoxysilane.

19. Procédé de préparation selon la revendication 15, comportant, en outre, lorsque l'alumine est du type δ , γ , θ , κ , κ' ou α , avant
25 l'étape de chauffage, une étape d'exposition de l'alumine hydratée préparée par un procédé selon l'une quelconques des revendications 1 à 13 à des vapeurs acides ou basiques à une température sensiblement ambiante.

30

20. Procédé de préparation selon la revendication 19, dans lequel les vapeurs acides sont des vapeurs d'acide chlorhydrique. _____

5 21. Procédé de préparation selon la revendication 19, dans lequel les vapeurs basiques sont des vapeurs ammoniacées.

22. Procédé de préparation d'un aluminate
10 monolithique, comprenant successivement :

d) une étape d'imprégnation d'une alumine avec au moins un composé comprenant un ou plusieurs éléments métalliques à introduire dans ladite alumine, pour former l'aluminate, ladite
15 alumine étant préparée par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 ; et
e) une étape de décomposition par chauffage dudit composé introduit en d) suivie d'une étape de formation de l'aluminate par chauffage.

20

23. Procédé de préparation selon la revendication 22, dans lequel le composé comprenant le ou les éléments métalliques à introduire est le tétraéthoxysilane.

25

24. Procédé de préparation selon la revendication 22, dans lequel le composé comprenant le ou les éléments métalliques à introduire est un sel
d'élément métallique choisi dans un groupe constitué
30 par les nitrates ou chlorures de magnésium, de titane, de fer, de cobalt, de cuivre, de nickel, d'yttrium,

d'actinides, de lanthanides, et les mélanges de ceux-ci.

25. Procédé de préparation selon l'une
5 quelconque des revendications 22 à 24, dans lequel l'étape de décomposition du composé choisi s'effectue à l'air par chauffage à une température sensiblement égale à 500°C.

10 26. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 22 à 25, dans lequel l'étape de formation de l'aluminate s'effectue à l'air par chauffage à une température de 700 à 1400°C.

15 27. Procédé de préparation d'un matériau composite comprenant une alumine et/ou un aluminat, et au moins un autre composé ou élément, ladite alumine étant obtenue par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, ledit aluminat étant obtenu par
20 un procédé selon l'une quelconque des revendications 22 à 26, ledit procédé comprenant successivement les étapes suivantes :

f) une étape d'imprégnation de l'alumine et/ou de l'aluminat avec au moins un précurseur dudit
25 ou desdits autre(s) composé(s) ou élément(s);

g) une étape de formation dudit ou desdits composé(s) ou élément(s), le ou les composé(s) et/ou élément(s) formant à l'issue de cette étape avec l'alumine et/ou l'aluminat le matériau composite.

28. Procédé de préparation selon la revendication 27, dans lequel l'autre composé est choisi dans un groupe constitué par les céramiques, les métaux, les polymères et les mélanges de ceux-ci.

5

29. Procédé de préparation selon la revendication 27, dans lequel l'élément est du carbone élémentaire.

10

30. Procédé de préparation selon la revendication 29, dans lequel le carbone élémentaire est choisi dans un groupe constitué par le graphite, le carbone pyrolytique, le carbone vitreux et les mélanges de ceux-ci.

15

31. Procédé de préparation selon la revendication 28, dans lequel, lorsque l'autre composé est une céramique, le précurseur de ce composé est un sel d'élément métallique choisi dans un groupe constitué par le métatungstate de sodium, d'ammonium, l'oxychlorure de zirconium, le nitrate de calcium, d'yttrium, d'actinides, de lanthanides, de magnésium, de cuivre, de fer, de cobalt, de nickel, l'oxalate de diammonium titanyle, le chlorure de titane, de baryum et les mélanges de ceux-ci.

25

32. Procédé de préparation selon la revendication 28 ou 31, dans lequel l'étape de formation de la céramique s'effectue, à l'air, par chauffage desdits précurseurs à une température de 400 à 800°C.

30

33. Procédé de préparation selon la revendication 28, dans lequel, lorsque l'autre composé est un métal, le précurseur de ce composé est un sel d'élément métallique choisi dans un groupe constitué par les nitrates de fer, de cobalt, de cuivre, de nickel, de plomb, d'étain, de zinc, de tungstène, de molybdène, le métatungstate de sodium, d'ammonium, les sels de métaux nobles (argent, or, palladium, platine, rhodium, iridium, ruthénium) et les mélanges de ceux-ci.

34. Procédé de préparation selon la revendication 33, dans lequel l'étape de formation du métal comprend une étape de décomposition du ou des sels d'élément métallique s'effectuant à l'air à une température sensiblement égale à 500°C ou à une température de 800 à 1200°C, moyennant quoi on obtient à l'issue de cette étape un oxyde métallique, suivi d'une étape de réduction par chauffage dudit oxyde métallique pour obtenir le métal.

35. Procédé de préparation selon la revendication 34, dans lequel l'étape de réduction s'effectue par action d'un réducteur choisi dans un groupe constitué par l'hydrogène, le monoxyde de carbone, à une température adéquate allant, de préférence, de 500 à 1200°C.

36. Procédé de préparation selon la revendication 28, dans lequel, lorsque l'autre composé

est un polymère, le précurseur de ce composé est un monomère ou un mélange de monomères.

37. Procédé de préparation selon la
5 revendication 36, dans lequel le monomère est choisi dans un groupe constitué par le styrène, l'aniline, l'isoprène, l'éthylène, le chlorure de vinyle, le butadiène et les mélanges de ceux-ci.

10 38. Procédé de préparation selon les revendications 36 ou 37, dans lequel l'étape de formation du polymère consiste en une étape de polymérisation.

15 39. Procédé de préparation selon la revendication 29 ou 30, dans lequel, lorsque l'élément est du carbone élémentaire, le précurseur de cet élément est un hydrocarbure.

20 40. Procédé de préparation selon la revendication 39, dans lequel l'étape de formation du carboné élémentaire consiste en un craquage thermique.



BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 4 W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B 13930.3/FG
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02.14579 DU 21.11.2002
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE PREPARATION D'ALUMINES HYDRATEES MONOLITHIQUES, D'ALUMINES AMORPHES OU CRISTALLISEES, D'ALUMINATES ET DE MATERIAUX COMPOSITES PAR OXYDATION D'ALUMINIUM METALLIQUE OU D'ALLIAGE D'ALUMINIUM.		
LE(S) DEMANDEUR(S) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31-33 rue de la Fédération 75752 PARIS 15 ème. CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE 3 rue Michel Ange 75794 PARIS CEDEX 16		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
<input checked="" type="checkbox"/> 1	Nom	BEAUVY
	Prénoms	Michel
Adresse	Rue	Chemin des Gardis
	Code postal et ville	11 314 910 JOUQUES
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> 2	Nom	VIGNES
	Prénoms	Jean-Louis
Adresse	Rue	bât B2, 4 rue Cosarde
	Code postal et ville	19 412 410 L'HAY LES ROSES
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> 3	Nom	MICHEL
	Prénoms	Daniel
Adresse	Rue	202, rue du Château des Rentiers
	Code postal et ville	17 510 113 PARIS
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) PARIS LE 04 MARS 2003 J.LEHU		



BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 9 W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B 13930.3/FG
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02.14579 DU 21.11.2002
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE DE PREPARATION D'ALUMINES HYDRATÉES MONOLITHIQUES, D'ALUMINES AMORPHES OU CRISTALLISÉES, D'ALUMINATES ET DE MATERIAUX COMPOSITES PAR OXYDATION D'ALUMINIUM METALLIQUE OU D'ALLIAGE D'ALUMINIUM.		
LE(S) DEMANDEUR(S) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31-33 rue de la Fédération 75752 PARIS 15 ème. CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE 3 rue Michel Ange 75794 PARIS CEDEX 16		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
<input checked="" type="checkbox"/> 1	Nom	MAZEROLLES
	Prénoms	Léo
Adresse	Rue	Résidence Parc de Savigny 15 rue Camille Claudel
	Code postal et ville	91600 SAVIGNY SUR ORGE
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> 2	Nom	FRAPPART
	Prénoms	Claude
Adresse	Rue	3, rue de Wattignies
	Code postal et ville	75012 PARIS
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> 3	Nom	DI COSTANZO
	Prénoms	Thomas
Adresse	Rue	24 rue Laënnec
	Code postal et ville	35000 RENNES
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) PARIS LE 04 MARS 2003 J.LEHU		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.